

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

AN - 1997-196169 [18]

TI - Poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer used in separation membranes - showing superior vapour permeability, solvent- and heat- resistance and flexibility

AB - J09024260 A poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer contains one or more tetracarboxylic acid dianhydrides of formulae (1a)-(1e), Z = -O-, SO₂-, -CO-, -C(CF₃)₂-; one or more tetraamine (B) of formulae (2a)-(2c), Z₁ = -O-, -C(CF₃)₂-, -C(CH₃)₂-CH₂- and one or more diamines (C) of formulae (3a)-(3d), X = -COOH, -OH and is formed by condensation polymerisation of the tetracarboxylic acid dianhydride (A) with an amine component (D) in equiv. mol. A separation membrane having a dense layer consisting of the poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer is also claimed.

- Also claimed is the prepn. of a poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer by (1) simultaneously coextruding the following (a) and (b) in a multilayer structural hollow fibre shape using a multiple annulus ring nozzle: (a) the dope of solvent-soluble poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer precursor (a) contg. at least one tetracarboxylic acid dianhydride (A) selected from formula (1a)-(1e), at least one tetraamine (B) selected from formula (2a)-(2c), and at least one diamine (C) selected from formula (3a)-(3d) and formed by polymerising a tetracarboxylic acid dianhydride (A) with an amine component (D) with equiv. mol. and (b) the dope of a polymer for forming a porous supporting layer; (2) contacting the (a) dope and (b) dope with a coagulating soln.; (3) heating the poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer precursor to form a poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer to prepare the poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer hollow fibre composite membrane having the dense layer consisting of the poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer.

- USE - The method prepares the poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer separation membrane used as a vapour separation membrane for vapour-vapour separation or liq.-vapour separation.

- ADVANTAGE - The poly(imidazopyrrolon-imido) copolymer exerts superior vapour permeability and separation, solvent resistance, heat resistance, and flexibility.

- (Dwg.0/1)

IW - POLY IMIDO COPOLYMER SEPARATE MEMBRANE SUPERIOR VAPOUR PERMEABLE
SOLVENT HEAT RESISTANCE FLEXIBLE

PN - JP9024260 A 19970128 DW199718 B01D71/64 004pp

IC - B01D71/40 ; B01D71/64 ; D01F6/78

MC - A05-J01 A05-J01A A05-J01B A05-J02 A10-D A10-D03 A11-B15C A12-S05A A12-W11A F01-C08C
F01-D10 F01-E03 F04-E J01-E03E

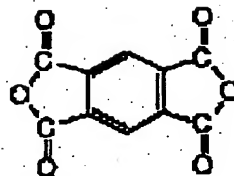
DC - A26 A32 A88 F01 J01

PA - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM INC

AP - JP19950175923 19950712

PR - JP19950175923 19950712

PUBLICATION NUMBER : 09024260
 PUBLICATION DATE : 28-01-97
 APPLICATION DATE : 12-07-95
 APPLICATION NUMBER : 07175923



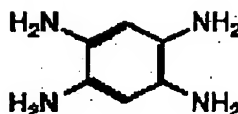
I

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

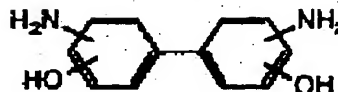
INVENTOR : NAGATA HIROTOMO;

INT.CL. : B01D 71/64 B01D 71/40 D01F 6/78

TITLE : POLY(IMIDAZOPYRROLONE-IMIDE)
 COPOLYMER SEPARATION
 MEMBRANE AND ITS PRODUCTION



II



III

ABSTRACT : **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a separation membrane in which gas permeation, separability and flexibility or the like are excellent by constituting a close layer of a poly (imidazopyrrolone-imide) copolymer which is obtained by respectively using a specific tetracarboxylic acid dianhydride, a tetraamine and a diamine as an essential component and applying these compounds to polycondensation.

SOLUTION: An amine component consists of a mixture containing at least one kind of a tetraamine selected from formula II and at least one kind of a diamine selected from formula III. The amine component is polymerized with at least one kind of tetracarboxylic acid dianhydride selected from formula I at the molar quantity equal thereto. Firstly, the precursor of a copolymer which is capable of being formed into a membrane and is substantially soluble in a solvent is heat-treated at the suitable temperature. Furthermore, the precursor is cyclized and formed into a close layer. The poly(imidazopyrrolone-imide) copolymer obtained in such a way has excellent gas permeation, separability, flexibility and heat resistance and practical use thereof is excellent. Further the separation membrane is a hollow yarn composite membrane and the resin for forming a porous supporting layer is a polyimide and a polysulfone or the like.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24260

(43) 公開日 平成9年(1997)1月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/64			B 0 1 D 71/64	
71/40			71/40	
D 0 1 F 6/78			D 0 1 F 6/78	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-175923

(22) 出願日 平成7年(1995)7月12日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 高武 正義
千葉県千葉市中央区松波2-8-6 グレー
ス西千葉801

(72) 発明者 永田 寛知
千葉県佐倉市大崎台三丁目5番地1大日本
インキ佐倉社宅2-303

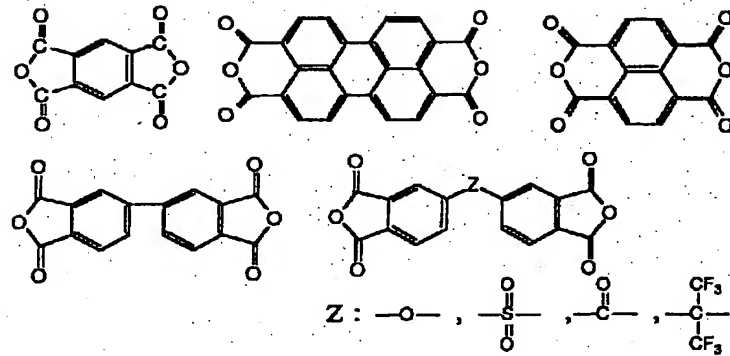
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体分離膜及びその製造方法

(57) 【要約】

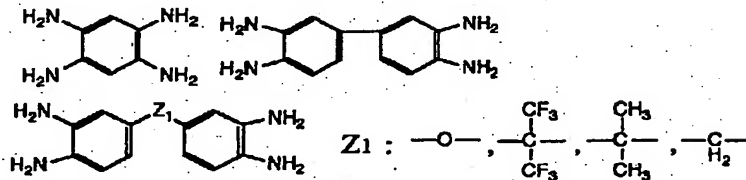
【構成】 特定のテトラカルボン酸二無水物(A)と、
(A)と等モル量であって、特定のテトラアミン(B)
と特定のジアミン(C)とを必須成分として含有するア
ミン成分(D)を縮重合させた、ポリ(イミダゾピロロ
ン-イミド)共重合体からなる緻密層を有する分離膜。

【効果】 特に優れた気体透過・分離性を示し、且つ実
用膜として適用可能な優れた可とう性を有する。



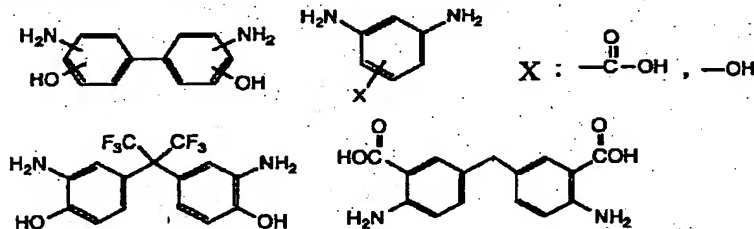
から選ばれる一種以上のテトラカルボン酸二無水物
(A)、並びに、

【化5】



から選ばれる一種以上のテトラアミン (B) と

【化6】



から選ばれる一種以上のジアミン (C) とを必須成分として含有する、テトラカルボン酸二無水物 (A) と等モル量のアミン成分 (D) を重合させた、溶剤可溶性のポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体前駆体のドーブ (a) と、多孔質支持層を形成するための重合体のドーブ (b) とを、多重円環ノズルを用い、同時に多層構造の中空糸状に共押し出しを行い、次いで凝固液と接触させ凝固させた後、該ポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体前駆体を、加熱によりポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体化する事を特徴とする、ポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体からなる緻密層を有するポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体中空糸複合膜の製造方法。

【請求項7】テトラカルボン酸二無水物 (A) が4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物であり、テトラアミン (B) が3,3',4,4'-テトラアミノビフェニル、1,2,4,5-テトラアミノベンゼン、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテルから選ばれる一種以上のテトラアミンであり、ジアミン (C) が4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス[2-アミノフェノール]、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルから選ばれる一

種以上のジアミンである請求項6記載の製造方法。

【請求項8】テトラアミン (B) とジアミン (C) とのモル比が、7:3~3:7であり、且つテトラアミン (B) とジアミン (C) の合計モル量がアミン成分 (D) の30%~100%である請求項6又は7記載の製造方法。

【請求項9】多孔質支持層を形成する為の樹脂ドーブ (b) が、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、芳香族ポリアミド樹脂から選ばれる1種以上の樹脂からなる混合物であることを特徴とする請求項6~8いずれか1項記載の製造方法。

【請求項10】加熱を、減圧下又は不活性ガスの雰囲気下で250℃~400℃で行う事を特徴とする請求項6~9のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は気体-気体及び液体-気体分離等に適用される気体分離膜として、高透過性及び高分離性能並びに耐溶剤性、耐熱性、耐久性を兼ね備えた、ポリ (イミダゾピロロン-イミド) 共重合体からなる緻密層を有する分離膜に関する。

【0002】膜による物質の分離は、他の分離方法と比

【0014】

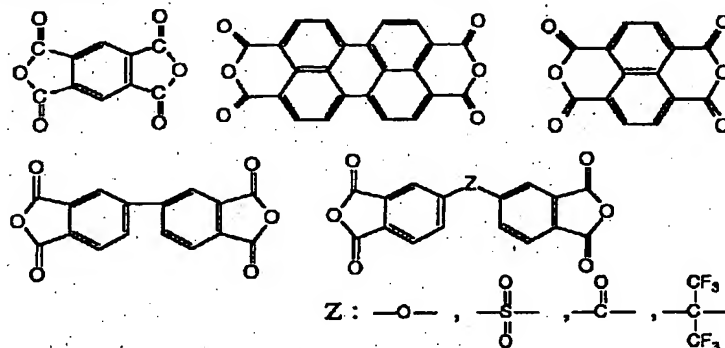
【発明が解決しようとする課題】前述したポリイミド又はポリ（イミダゾピロロンーイミド）共重合体は、気体透過性と分離性のバランスに比較的優れているものの、例えば空気分離膜として酸素富化膜もしくは窒素富化膜として使用する場合にはその分離性は必ずしも十分ではなかった。また上述したポリイミダゾピロロン樹脂は一般に可撓性に劣り、ゲル化しやすい、あるいは重合性が悪いなど、膜素材として要求される力学物性や、製造面に難点を有していた。従っていまだ本素材を用いた実用可能な気体分離膜は得られていない。

【0015】

【課題を解決するための手段】我々は、優れた気体分離膜を得るため鋭意検討の結果、特定の酸二無水物成分（A）と、特定のテトラアミンと特定のジアミンとを必須成分とするアミン成分（D）とを共重合した、ポリ（イミダゾピロロンーイミド）共重合体が特に優れた気体透過・分離性を示し、且つ実用膜として適用可能な可撓性、耐熱性、耐溶剤性等を有する事を発見し、本発明を完成するに至った。即ち本出願の第一の発明は、

【0016】

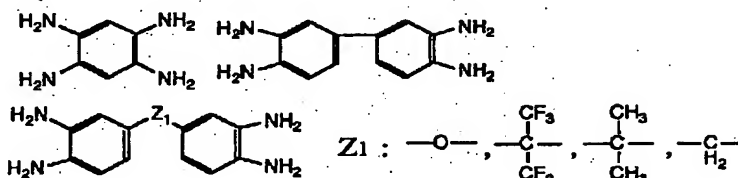
【化7】



【0017】から選ばれる一種以上のテトラカルボン酸二無水物（A）、並びに該テトラカルボン酸二無水物（A）と等モル量であって、

【0018】

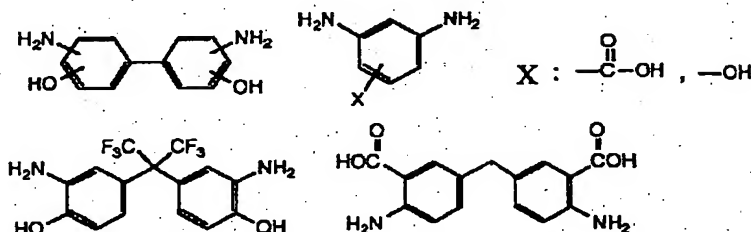
【化8】



【0019】から選ばれる一種以上のテトラアミン（B）と

【0020】

【化9】



【0021】から選ばれる一種以上のジアミン（C）とを必須成分として含有するアミン成分（D）を縮重合させたポリ（イミダゾピロロンーイミド）共重合体からなる緻密層を有することを特徴とする、ポリ（イミダゾピロロンーイミド）共重合体分離膜に関する。

【0022】以下本発明をさらに詳しく説明する。本発明に記載のポリ（イミダゾピロロンーイミド）共重合体とは、分子鎖中にイミダゾピロロン構造を有するいわゆる梯子型の結合部分と、イミド構造を有する結合部分が混在するポリマーであり、且つ緻密な薄膜を形成するの

に十分な分子量を有するポリマーを言う。かかるポリマーは一般に、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の適当な溶媒中で、必要に応じて例えば、無水酢酸、塩化チオニル、トリフルオロ酢酸無水物、ジシクロカルボジイミド、ピリジン、トリエチルアミン、安息香酸等の一種以上の反応助剤を加え、テトラカルボン酸二無水物成分（A）と、これと等モル量のアミン成分（D）（テトラアミン（B）とジアミン（C）を必須成分とする混合物）を重合させ、まず成膜可能な実質的に溶剤に可溶な該共重合体の前駆体を経て、つい

ートリフルオロメチル-1,5-フェニレンジアミン等又はこれらの各種異性体や、1,5-ナフタレンジアミン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2,6-ジアミノアントラキノン、1,5-ジアミノアントラキノン、3,3'-ジメチルナフチジンや、

【0032】二個以上のベンゼン環をエーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホン基、スルフィド基、メチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、アミノ基、アミド基等で結合したジアミン成分又はこれらのベンゼン環水素の一部をアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシル基等で置換した、例えば4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジクロロジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-メチル-5-エチルフェニル)プロパン、

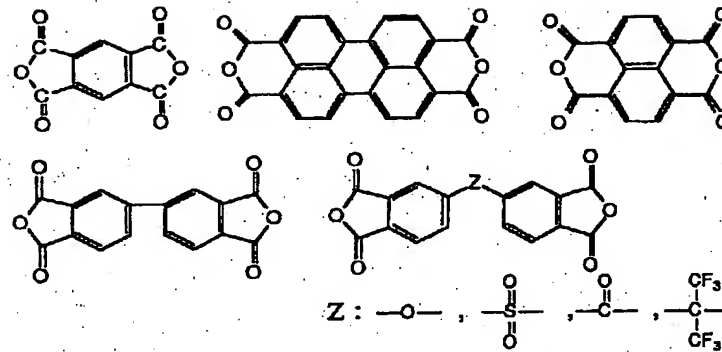
【0033】2,2-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、0-トルイジンスルホン、ジベンゾチオフェン-3,7-ジアミン-5,5'-ジオキシド、3,6-ジアミノカルバゾール、2,7-ジアミノフルオレン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等や、ベンジジン及びベンジジン骨格の水素をアルキル基、ハロゲン、アルコキシ基、トリフルオロメチル基等で置換

した例えば、2,2',6,6'-トリメチルベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ジクロロ-5,5'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、その他アミノ官能シランやシロキサン等の群から選ばれた一種以上の成分が使用可能である。

【0034】さらに、本発明に記載の緻密層を有する高分子層を形成するポリマーとして、本発明のポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体に必要に応じて適当なポリイミドを混合したいわゆるブレンドポリマーも適用することができる。かかるブレンドに適用できるポリイミドとして、本発明のポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体に用いた酸二無水物成分とジアミン成分とを主成分として重合させて成るポリイミドが好ましい。これらのブレンドは例えば、本発明のポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の該前駆体の状態で、後述の紡糸ドープに適用する適当な溶剤に両成分を溶解する事により容易に実施できる。

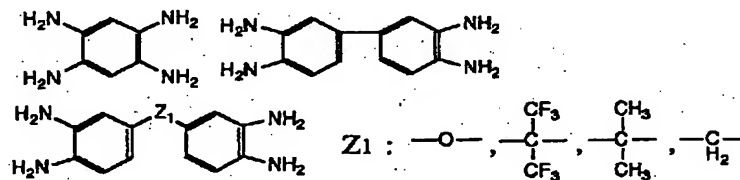
【0035】本発明のポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる緻密層を有する分離膜の、製造方法、膜形態及び膜形状には特に制限はなく、本発明の分離膜は、例えば湿式紡糸法、乾式紡糸法、乾湿式紡糸法、水面展開法、溶媒キャスト法、コーティング法、界面重合法等を適宜応用して得る事ができる。また、膜形態として好ましくは分離膜として必要とされる強度、耐久性、気体透過・選択特性等の特性をバランス良く保有できる非対称膜形態である。かかる非対称膜として、例えば緻密層と多孔質支持層が同一の素材からなるいわゆる不均質膜や、緻密層をこれと異なる素材からなる多孔質支持層上に保持したいわゆる複合膜が好適にあげられる。また膜形状としては平膜状、管状、中空糸状等のいずれでも良いが、少ない占有面積で大きな膜面積を得る事のできる中空糸膜が好ましい。本発明の分離膜の最も好ましい形態、形状は中空糸複合膜である。

【0036】緻密層の形成位置には特に制限は無く、例えば片側表面又は両側表面に形成されていても良い。好ましくは、膜の片側表面に形成されていることが良い。本発明に記述の緻密層とは、酸素、窒素、水素等の非凝集性気体の膜透過の機構が高タクヌーセン流れ律速となる孔径以下の連通孔しか実質的に存在せず、且つ連通孔の開孔率が面積比で 1×10^{-3} 以下、好ましくは 1×10^{-4} 以下、さらに好ましくは 1×10^{-6} 以下であり、最も好ましく連通孔が実質的に存在せず気体の膜透過機構が溶解-拡散律速となる緻密な薄膜層であり、その厚さは薄いほど好ましく、好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 0.02 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 0.02 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 0.02 \mu\text{m}$ である。緻密層に存在する連通孔径が高タクヌーセン流れとなる孔径以下である事は、例えば、分離する混合気体として酸素と窒素の混合気体を使用した場合、膜を透過する両気



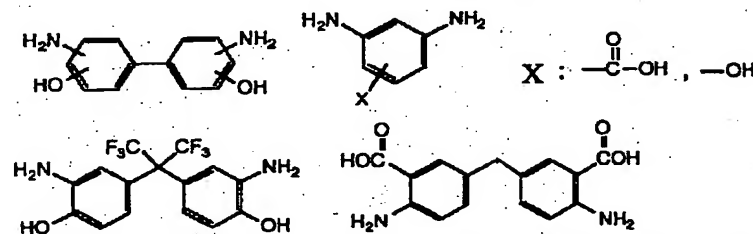
【0047】から選ばれる一種以上のテトラカルボン酸二無水物(A)と、該テトラカルボン酸二無水物と等モル量である

【0048】
【化12】



【0049】から選ばれる一種以上のテトラアミン成分(B)と

【0050】
【化13】



【0051】から選ばれる一種以上のジアミン(C)を必須成分として含有するアミン成分(D)とを重合させた、実質的に溶剤に可溶なポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体前駆体のドーブ(a)と、多孔質支持層を形成するための重合体のドーブ(b)とを、多重円環ノズルを用い、同時に多層構造の中空糸状に共押し出しを行い、次いで凝固液と接触させ凝固させた後、該前駆体を加熱によりポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体化する事を特徴とする、ポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる緻密層を有するポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体中空糸複合膜の製造方法を提供する。

【0052】本発明の製造方法によれば、実質的な緻密層を有するポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる高分子層と、該共重合体素材と実質的に異なった高分子から形成された多孔質支持層とを有する中空糸複合膜を工業生産レベルで提供できる。

【0053】前述のポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる高分子層は、分離対象物質の分離活性層となる実質的に連通孔を有さない緻密層と多孔質構造部を有するいわゆる非対称膜構造であってもよく、また

紡糸ドーブの溶剤組成、紡糸条件等を適宜調整する事により得られる該高分子層が緻密層のみから形成されたいわゆる均質膜構造であってもよい。緻密層をより薄く製造できる点から、非対称膜構造の高分子層がより好ましい。

【0054】本発明で用いるドーブ(a)とは、前述のテトラカルボン酸二無水物(A)と、テトラアミン(B)及びジアミン(C)を必須成分とするアミン成分(D)とを等モル量重合させた、ポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体が溶剤に溶解したものである。ここでいう前駆体とは、加熱により最終的にポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる緻密な分離層を有する高分子層を形成する重合体であり、有機溶剤に実質的に可溶で、凝固液中で固化し膜形成可能であり、適度な加熱によりポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体に変化する重合体であればよく、例えばポリアミド体、ポリイミド体、ポリイソイミド体、ポリイミダゾール体等の一種以上の構造を有する重合体が好適に挙げられる。むろん前駆体の構造はどのような構造でも良く、本発明を何等制限するものではない。

【0055】これら前駆体は一般には、上述のテトラカ

化リチウム、臭化リチウム、塩化カリウム、等の無機塩類又は、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等の該樹脂の溶剤又は、アセトン、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン、酢酸等の該樹脂の貧溶剤を適宜添加する事ができる。

【0065】ドープを押し出す雰囲気は、例えば空気、窒素等の気相であっても良いし、溶剤等の蒸気雰囲気であってもよい。雰囲気は適宜、気流の調整、また必要に応じて温度、湿度等を調整する事ができる。

【0066】多重円環ノズルから、中空糸状に同時に押し出された多層構造の重合体ドープは、凝固液と接触させる事により完全に凝固できる。凝固液は前記ポリイミダゾピロロン前駆体及び複合膜の多孔質支持層を形成する各種重合体を凝固するのに十分な貧溶剤であればよく、例えばN-プロパノール、イソプロパノール、メタノール、エタノール等の低級アルコール類、アセトン、水等から選ばれる一種以上の混合液体が使用できる。好ましくは水又は水と他の有機溶剤の混合液体である。また必要に応じて水又は水溶液の水素イオン濃度を調整してもよい。本発明の製造方法は、さらにこのようにして得られたポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体かならなる緻密層を有する高分子層と、多孔質支持層の2層構造からなる中空糸複合膜を加熱処理する事により該前駆体を縮重させ、ポリ(イミダゾピロロン-イミド)化する事を特徴とする。加熱条件は、該前駆体の緻密層が実質的にポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体に変化する条件であり、且つ多孔層を形成する重合体の多孔質構造が実質的に変性しない条件であれば良い。好ましくは、減圧下又は不活性ガス雰囲気中で200℃～450℃、より好ましくは250～400℃で30分～24時間、好ましくは2時間～8時間の加熱処理である。ここでいう減圧下とは、中空糸複合膜を構成する樹脂が熱処理中酸化等の熱劣化の影響を実質的に受けない程度であれば良く、200トール以下、好ましくは20トール以下の減圧雰囲気である。また不活性ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウム等が好適に挙げられる。

【0067】加熱処理は、凝固により得られた中空糸複合膜を、そのまま連続的に加熱処理することもできるし、適当な長さにそろえた中空糸複合膜の束の状態で行ってもよく、またモジュール化の後に行っても良い。

【0068】加熱処理による、該前駆体からポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体への変化は赤外吸収スペクトルにより容易に確認できる。また得られた複合膜に残存する有機溶剤及び各種添加剤は実質的に除去されることが好ましく、除去は例えば温水洗浄及び／又は残留溶剤を可溶する低沸点溶剤で洗浄及び置換した後に真空加熱乾燥を行う等の公知の方法で実施できる。残留有機溶剤特にドープ用溶剤の除去はポリイミダゾピロロン化の為の加熱処理行程の前に行う事が好ましい。

【0069】

【発明の実施の形態】本発明は、例えば複合膜の場合、上述のテトラカルボン酸二無水物(A)と、アミン成分(D)とを等モル量部分縮重合させ、これを溶剤に溶かして緻密層用紡糸ドープとし、多孔質層を形成する樹脂を溶剤に溶かし多孔質層用紡糸ドープとし、これを、多重円環ノズルから共押し出しし、押し出された中空糸状膜を加熱処理することにより実施する。得られた中空糸膜は例えばモジュール化して空気分離膜として窒素又は酸素富化空気の製造や水の脱気等の用途に使用する。

【0070】

【実施例】本発明を以下実施例によりさらに詳しく説明する。

【実施例1】窒素雰囲気下、室温で、アミン成分(D)としてジアミノベンジジン0.15モル〔テトラアミン(B)〕及び3,3'-ジヒドロキシベンジジン0.15モル〔ジアミン(C)〕を、脱水処理したN,N'-ジメチルアセトアミド(以下DMACと略記する)1000gに溶解し、次いでこの溶液を氷冷しながら、テトラカルボン酸二無水物(A)として6FDA0.3モル溶解したDMAC850gの溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後氷冷しつつ4時間攪拌したのち、この溶液に約0.9モル量のピリジンを追加し十分攪拌した後、次いで約0.9モル量の無水酢酸を追加しさらに3時間攪拌した。得られた反応溶液を多量の水の中に落とし、固形物を分離した。得られた固形物をさらに多量の水で数回洗浄し、十分に溶剤置換を行った後、この固形物を約100℃の真空オーブン中で十分乾燥してポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体固形物を得た。得られた固形物をイソプロピルアルコールをわずかに添加したDMACに24重量部溶解し、孔径20μmのステンレスフィルターでろ過し、次いで減圧脱泡を行い紡糸ドープ(a)を得た。マトリイミド5218(チバガイギー社：可溶性ポリイミド)と、コーネックス(帝人株式会社：ポリメタフェニレンイソフタルアミド)を、4/6重量比で、DMACに25重量部溶解し、孔径20μmのステンレスフィルターでろ過し、減圧脱泡を行い紡糸用ドープ(b)を得た。これらのドープ液を、円管外径よりφ1.8-φ1.5-φ1.1-φ0.45-φ0.23〔mm〕の多重円管ノズルを使用し、中心部円管より水を流しつつ、内側の円環より複合膜の多孔質支持層を形成させる為のドープ(b)を約3.2g/minの吐出量で、外側の円環より約50℃に加温したポリ(イミダゾピロロン-イミド)前駆体のドープ液(a)を約0.7g/minの吐出量で、同時に空気雰囲気中に吐出した後、連続して5℃に調整したイソプロピルアルコール/水が65/35重量部である混合凝固液中に導入し凝固させ、連続して約20m/minの巻き取り速度でボビンに巻き取った。得られた中空糸を流水中へ浸漬し十分に洗浄した後、水切り乾燥を行い、さらに水/イ

間行った以外、実施例1と同じ方法で中空糸複合を得た。尚使用したポリベンゾイミダゾールはジアミノベンジジンとイソフタル酸を常法にて重合して得られたポリマーを使用した。得られた中空糸複合膜の酸素透過速度と窒素透過速度を実施例1と同様の方法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $3.25 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $0.38 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

【実施例6】紡糸ドープ(b)の組成を、コネックス(帝人株式会社：ポリメタフェニレンイソフタルアミド)/NMP/イソプロピルアルコール=20/81/1重量部の溶液に調製し、熱処理を300℃で5時間行った以外、実施例1と同じ方法で中空糸複合を得た。得られた中空糸複合膜の酸素透過速度と窒素透過速度を実施例1と同様の方法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $2.12 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $0.26 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

【0076】【実施例7】アミン成分(D)を、1,2,4,5-テトラアミノベンゼン0.06モル[テトラアミン(B)]と、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテル0.18モル[テトラアミン(B)]、と、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシベンジジン0.06モル[ジアミン(C)]とした以外実施例1と同じ方法で重合したポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体を紡糸ドープ(a)とした以外、実施例1と同じ方法で中空糸複合膜を得た。得られた中空糸複合膜の酸素透過速度と窒素透過速度を実施例1と同様の方法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $1.54 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $0.18 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

【0077】(比較例1)アミン成分としてジアミノベンジジン0.15モルと2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)]ヘキサフルオロプロパン0.15モルを使用した以外、実施例1と同様の方法でポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体の固形物を得た。紡糸ドープ(a)にこのポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体の前駆体を用いる以外実施例1と同様の方法でポリ(イミダゾピロロン-イミド)共重合体からなる緻密層を有する中空糸複合膜を得た。

【0078】得られた中空糸複合膜の酸素透過速度と窒素透過速度を実施例1と同じ方法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $5.90 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $1.24 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

以上より、アミン成分(D)中に本発明の必須成分であるジアミン(C)を有さない場合は、酸素と窒素の分離係数が低いことがわかる。

【0079】(比較例2)窒素雰囲気下、室温で3,3'-ジヒドロキシベンジジン0.3モルを脱水処理したDMAC950gに溶解した。次いで窒素雰囲気下で攪拌しつつ6FDA0.3モルの粉体を5回に分けて10分置きに投入した。投入終了後さらに室温で2.5時間攪拌した。その後この反応溶液にさらにDMACを1000g加え、次いで1.2モル量の無水酢酸と、1.2モル量のピリジンを添加し、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌の後、55℃まで昇温してさらに2時間攪拌した。室温付近まで放冷後、得られた反応溶液を多量のイソプロパノール中に落とし、濾過し固形物を分離した。得られた固形物をさらに多量のエタノールで十分洗浄した後、約100℃の真空オーブン中で乾燥してポリイミドの粉末を得た。紡糸ドープ(a)にこのポリイミドを用いる以外実施例1と同様の方法でポリイミドからなる緻密層を有する中空糸複合膜を得た。得られた中空糸複合膜の酸素透過速度と窒素透過速度を実施例1と同じ方法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $0.88 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $0.11 \times 10^{-5} [\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

以上より、ポリイミドのみからなる緻密層であると、気体の透過速度が低いことがわかる。

【0080】(比較例3)窒素雰囲気下、室温で3,4,4'-トリアミノジフェニルエーテルを、ジアミノベンジジン10ミリモルを脱水処理したDMAC50gに溶解し、この溶液にトリエチルアミンを10ミリモル添加した。次いでこの溶液を氷冷しながら、6FDA10.1ミリモル溶解したDMAC溶液50gをゆっくりと滴下し、滴下終了後氷水浴中で冷却しつつ4時間攪拌した。得られた重合溶液をシャーレに流延し、乾燥器内で70℃、4時間乾燥後、この膜を200℃で4時間真空中で熱処理した後、さらに330℃で真空中で4時間熱処理を行い厚さ約27μmのフィルムを得た。得られたフィルムの酸素と窒素の気体透過係数をそれぞれ純ガスを使用し25℃雰囲気、 $\Delta P = \text{約} 2 [\text{kg}/\text{cm}^2]$ でASTM D1434に準じて圧力法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $5.68 \times 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $1.04 \times 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

以上より、アミン成分(D)中に本発明の必須成分であるジアミン(C)を有さない場合は、酸素と窒素の分離

係数が低いことがわかる。

【0081】(比較例4)窒素雰囲気下、室温で1,2,4,5-テトラアミノベンゼン10ミリモルを脱水処理したDMAC60gに溶解し、この溶液にトリエチルアミンを10ミリモル添加した。次いでこの溶液を氷冷しながら、6FDA10.1ミリモル量溶解したDMAC溶液50gをゆっくりと滴下し、滴下終了後氷水浴中で冷却しつつ4時間攪拌した。得られた重合溶液をシャーレに流延し、乾燥器内で70℃、4時間乾燥後、この膜を200℃4時間真空中で熱処理した後、さらに330℃で4時間真空中で熱処理を行い製膜した。得られたフィルムはもろく、亀裂が生じ易く気体透過特性は測定できなかった。

(比較例5)窒素雰囲気下、室温でジアミノベンジジン5ミリモルと4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.5ミリモルを脱水処理したDMAC60gに溶解し、次いでこの溶液を氷冷しながら、6FDA10.1ミリモル量溶解したDMAC溶液50gをゆっくりと滴下し、滴下終了後氷水浴中で冷却しつつ4時間攪拌した。得られた重合溶液をシャーレに流延し、乾燥器内で70℃、4時間乾燥後、この膜を200℃4時間真空中で熱処理した後、さらに330℃で4時間真空中乾燥忌中で減圧下熱処理を行い製膜した。得られたフィルムの

酸素と窒素の気体透過係数をそれぞれ純ガスを使用し25℃雰囲気、 $\Delta P = \text{約} 2 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ でASTM D1434に準じて圧力法で測定した。結果を以下に示す。

酸素： $11.31 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

窒素： $2.21 \times 10^{-10} \text{ [cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$

以上より、アミン成分(D)中に本発明の必須成分であるジアミン(C)を有さない場合は、酸素と窒素の分離係数が低いことがわかる。

【0082】

【発明の効果】特に優れた気体透過・分離性を示し、且つ、耐溶剤性、耐熱性、可撓性等の、実用膜として適用可能な優れた物理的特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するための多層押し出しノズルの模式図である。Aはノズル断面図、Bはノズル吐出口の形状である。

【符号の説明】

- 1 内管液通路
- 2 ドープ液" (b)" 通路
- 3 ドープ液" (a)" 通路

【図1】

